

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-45422

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 3/085			C 0 3 C 3/085	
G 0 9 F 9/30	3 1 0		G 0 9 F 9/30	3 1 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-199361

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月29日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 西沢 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 中尾 泰昌

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 無アルカリガラスおよびフラットディスプレイパネル

(57) 【要約】

【課題】 歪点が高く、フロート法による成形が可能な無アルカリガラスを得る。

【解決手段】 歪点が700℃以上、50～300℃での熱膨張係数が $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下で、モル%表示でSiO₂: 66～72、Al₂O₃: 10～14、B₂O₃: 0～1.5、MgO: 0～10、CaO: 0～10、SrO: 0～10、BaO: 0～1未満、MgO+CaO+SrO+BaO: 14～22からなる無アルカリガラス。

copied
from SCT-204

【特許請求の範囲】

【請求項1】歪点が700℃以上であって、50～300℃での熱膨張係数が $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であって、酸化物基準のモル％表示で本質的に、

SiO ₂	66～72、
Al ₂ O ₃	10～14、
B ₂ O ₃	0～1.5、
MgO	0～10、
CaO	0～10、
SrO	0～10、
BaO	0～1未満、
MgO+CaO+SrO+BaO	14～22、からなり、アルカリ金属酸化物を実質的に含有しない無アルカリガラス。

【請求項2】P₂O₅、PbO、As₂O₃、Sb₂O₃を実質的に含有しない請求項1記載の無アルカリガラス。

【請求項3】BaOを実質的に含有しない請求項1または2記載の無アルカリガラス。

【請求項4】酸化物基準のモル％表示で本質的に、

SiO ₂	67～72、
Al ₂ O ₃	10～14、
B ₂ O ₃	0～1.5、
MgO	0～8、
CaO	0～8、
SrO	0～8、
MgO+CaO+SrO	15～21、からなり、アルカリ金属酸化物、BaOを実質的に含有しない請求項1記載の無アルカリガラス。

【請求項5】P₂O₅、PbO、As₂O₃、Sb₂O₃を実質的に含有しない請求項4記載の無アルカリガラス。

【請求項6】請求項1、2、3、4または5記載の無アルカリガラスを少なくとも一方の基板として使用したフラットディスプレイパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種ディスプレイ用基板ガラスやフォトマスク用基板ガラスとして好適な、アルカリ金属酸化物を実質上含有せず、フロート成形可能な、無アルカリガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、各種ディスプレイ用基板ガラス、特に表面に金属ないし酸化物薄膜等を形成するものでは、以下に示す特性が要求されてきた。

(1) アルカリ金属酸化物を含有していると、アルカリ金属イオンが薄膜中に拡散して膜特性を劣化させるため、実質的にアルカリ金属イオンを含まないこと。

(2) 薄膜形成工程で高温にさらされる際に、ガラスの変形およびガラスの構造安定化に伴う収縮(熱収縮)を

最小限に抑えうるように、歪点が高いこと。

【0003】(3) 半導体形成に用いる各種薬品に対して十分な化学耐久性を有すること。特にSiO_xやSiN_xのエッチングのためのバッファードフッ酸(BHF: フッ酸とフッ化アンモニウム(の混合液)、およびITOのエッチングに用いる塩酸を含有する薬液、金属電極のエッチングに用いる各種の酸(硝酸、硫酸等)、レジスト剥離液のアルカリに対して耐久性のあること。

(4) 内部および表面に欠点(泡、脈理、インクルージョン、ヒット、キズ等)がないこと。

【0004】上記の要求に加えて、近年では、以下のよう状況にある。

(5) ディスプレイの軽量化が要求され、ガラス自身も密度の小さいガラスが望まれる。

(6) ディスプレイの軽量化が要求され、基板ガラスの薄板化が望まれる。

【0005】(7) これまでのアモルファスシリコン(a-Si)タイプの液晶ディスプレイに加え、若干熱処理温度の高い多結晶シリコン(p-Si)タイプの液晶ディスプレイが作製されるようになってきた(a-Si: 約350℃→p-Si: 350～550℃)。

(8) 液晶ディスプレイ作製熱処理の昇降温速度を速くして、生産性を上げたり耐熱衝撃性を上げるために、ガラスの熱膨張係数の小さいガラスが求められる。

【0006】一方、エッチングのドライ化が進み、耐BHF性に対する要求が弱くなってきている。これまでのガラスは、耐BHF性を良くするために、B₂O₃を6～10モル％含有するガラスが多く用いられてきた。しかし、B₂O₃は歪点を下げる傾向がある。B₂O₃を含有しないまたは含有量の少ない無アルカリガラスの例としては以下のようなものがある。

【0007】特開昭62-113735にはB₂O₃を含有しない、SiO₂-Al₂O₃-SrOガラスが開示されているが、SiO₂を77モル％以上含有するため、熔解に必要な温度が高く製造に困難を生ずる。

【0008】特開昭62-100450にはB₂O₃を含有しない、SiO₂-Al₂O₃-SrO結晶化ガラスが開示されているが、SiO₂を68モル％以上、かつ、Al₂O₃を18モル％以上含有するため、熔解に必要な温度が高く製造に困難を生ずる。

【0009】特開昭63-176332にはB₂O₃を0～5重量％含有するガラスが開示されているが、CaOを11モル％以上含有するため失透温度が高く、またCaOの原料である石灰石中の不純物リンを多く含有し、ガラス基板上に作製するトランジスタにリーク電流を生じさせるおそれがある。

【0010】特開平4-325435にはB₂O₃を0～3重量％含有するガラスが開示されているが、SrOとCaOをそれぞれ8モル％以上含有するため、50～300℃での熱膨張係数が $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を超える。

【0011】特開平5-232458には B_2O_3 を0～5モル%含有するガラスが開示されているが、 SrO を15モル%以上含有するため、50～300℃での熱膨張係数が $50 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ を超える。

【0012】米国特許第5326730号明細書には B_2O_3 を0～5モル%含有するガラスが開示されているが、 BaO を12モル%以上含有するため、熱膨張が大きく、密度も大きい。

【0013】特開平8-109037には B_2O_3 を0～8モル%含有するガラスが開示されており、「 SiO_2 を55～67重量%含有し、かつ、 Al_2O_3 を6～14重量%含有するガラス」(a群)と「 SiO_2 を49～58重量%含有し、かつ、 Al_2O_3 を16～23重量%含有するガラス」(b群)とに分けられるが、a群は SiO_2 の含有量が多いため、 SiO_2 原料であるケイ砂が融液中に熔けきらず未融ケイ砂として熔け残る問題があり、b群は Al_2O_3 の含有量が多いため失透温度が著しく高くなる問題がある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記欠点を解決し、歪点が高く、膨張が小さく、フロート成形できる無アルカリガラスを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、歪点が700℃以上であって、50～300℃での熱膨張係数が $40 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 以下であって、酸化物基準のモル%表示で本質的に、 SiO_2 : 66～72、 Al_2O_3 : 10～14、 B_2O_3 : 0～1、 MgO : 0～10、 CaO : 0～10、 SrO : 0～10、 BaO : 0～1未満、 $MgO+CaO+SrO+BaO$: 14～22からなり、アルカリ金属酸化物を実質的に含有しない無アルカリガラスである。

【0016】

【発明の実施の形態】次に各成分の組成範囲について説明する。 SiO_2 は66% (モル%、以下特記ないかぎり同じ) 未満では、歪点が十分に上がらず、かつ、熱膨張係数が増大し、密度が上昇する。72%超では、熔解性が低下し、失透温度が上昇する。好ましくは67～71%である。

【0017】 Al_2O_3 はガラスの分相性を抑制し、熱膨張係数を下げ、歪点を上げるが、10%未満ではこの効果があらわれず、また、ほかの膨張を上げる成分を増加させることになるため、結果的に熱膨張が大きくなる。14%超ではガラスの熔解性が悪くなったり、失透温度を上昇させるおそれがある。10.5～13.5%がより好ましい。

【0018】 B_2O_3 は必須ではないが、ガラスの熔解反応性をよくし、また、失透温度を低下させるため1.5%まで添加できる。しかし、多すぎると歪点が低くなる。したがって1%以下が好ましく、実質的に含有しな

いことが特に好ましい。

【0019】 MgO は必須ではないが、アルカリ土類の中では膨張を高くせず、かつ歪点を過大には低下させないという特徴を有し、熔解性も向上させるため、含有できる。しかし、10%を超えると、失透温度が上昇するおそれがある。8%以下がより好ましい。

【0020】 CaO は必須ではないが、 MgO に次いでアルカリ土類中では膨張を高くせず、かつ歪点を過大には低下させないという特徴を有し、熔解性も向上させるため、含有できる。しかし、10%を超えると、失透温度が上昇したり CaO 原料である石灰石($CaCO_3$)中の不純物であるリンが、多く混入するおそれがある。8%以下がより好ましく、特に好ましくは5%以下である。

【0021】 SrO は必須ではないが、ガラスの失透温度を上昇させず熔解性を向上させるため、含有できる。しかし、10%を超えると膨張係数が増大するおそれがある。好ましくは8%以下である。

【0022】 BaO は必須ではないが熔解性向上のために含有できる。しかし、多すぎるとガラスの膨張と密度を過大に増加させるので1%未満とする。実質的に含有しないことが好ましい。

【0023】 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO は含量で14%よりも少ないと、熔解性に乏しく、22%よりも多いと、熱膨張係数を小さくできないという難点が生じるおそれがある。好ましくは BaO を実質的に含まず、15～21%である。

【0024】なお、本発明のガラスは、パネル製造時にガラス表面に設ける金属ないし酸化物薄膜の特性劣化を生じさせないために、アルカリ金属酸化物を不純物レベルを超えて(すなわち実質的に)含有しない。また、同様の理由で、 P_2O_5 を実質的に含有しないことが好ましい。さらに、ガラスのリサイクルを容易にするため、 PbO 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 は実質的に含有しないことが好ましい。

【0025】本発明の無アルカリガラスは上記成分以外にガラスの熔解性、清澄性、成形性を改善するため、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 SO_3 、 F 、 Cl 、 SnO_2 を総量で5%以下添加できる。

【0026】本発明の無アルカリガラスは、歪点が700℃以上であり、パネル製造時の熱収縮を抑えられる。本発明のガラスにおいて、好ましくは歪点は720℃以上である。

【0027】また本発明の無アルカリガラスは、50～300℃での熱膨張係数が $40 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 以下であり、耐熱衝撃性が大きく、パネル製造時の生産性を高くできる。本発明の無アルカリガラスにおいて、50～300℃での熱膨張係数は $30 \times 10^{-7} \sim 40 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ であることが好ましい。

【0028】さらに、本発明の無アルカリガラスは、密

5

度が2.70g/cc以下であることが好ましく、より好ましくは2.65g/cc以下である。

【0029】また、本発明の無アルカリガラスは、粘度 η が 10^2 ポイズとなる温度 T_2 が1770℃以下、好ましくは1730℃以下になっているため、熔解が比較的容易である。

【0030】さらに、本発明のガラスは粘度 η が 10^4 ポイズとなる温度 T_4 が1370℃以下、好ましくは1340℃以下であるうえ、この温度 T_4 が失透温度以上になっているのでフロート法による成形ができる。

【0031】本発明のガラスは、例えば次のような方法で製造できる。通常使用される各成分の原料を目標成分になるように調合し、これを熔解炉に連続的に投入し、1500～1600℃に加熱して熔融する。この熔融ガラスをフロート法により所定の板厚に成形し、徐冷後切断する。

【0032】

【実施例】以下において例1～22は実施例、例23、24は比較例である。各成分の原料を目標組成になるように調合し、白金坩堝を用いて1500～1600℃の温度で熔解した。熔解にあたっては、白金スターラを用い攪拌しガラスの均質化を行った。次いで熔解ガラスを流し出し、板状に成形後徐冷した。

【0033】表1～3には、ガラス組成(単位:モル %

6

*%)と50～300℃での熱膨張係数(単位: $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)、歪点(単位: $^{\circ}\text{C}$)、密度(単位:g/cc)、高温粘性値として、熔解性の目安となる温度 T_2 (log $\eta=2$ 、すなわち粘度が 10^2 ポイズとなる温度、単位: $^{\circ}\text{C}$)とフロート成形性の目安となる温度 T_4 (log $\eta=4$ 、すなわち粘度が 10^4 ポイズとなる温度、単位: $^{\circ}\text{C}$)、失透温度(単位: $^{\circ}\text{C}$)、を示す。表4～6には各例の組成を重量%で示す。

【0034】表から明らかなように、実施例のガラスはいずれも、熱膨張係数は $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下と低く、歪点も700℃以上と高く、高温での熱処理に充分耐えることがわかる。

【0035】熔解性の目安となる温度 T_2 も比較的低温で熔解が容易であり、成形性の目安となる温度 T_4 は失透温度以上になっており、成形時に失透が生成するなどのトラブルがないと考えられる。

【0036】例23は $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ が多いため、熱膨張係数が大きくなっている。また、 CaO および Al_2O_3 が多いため、失透温度が T_4 より高く、フロート成形に適していない。例24は Al_2O_3 が少なく、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ が多いため、歪点が700℃に満たない。

【0037】

【表1】

モル%	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	69.0	67.0	68.0	70.0	71.0	72.0	69.0	69.0	69.0
Al_2O_3	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	10.5	11.5	13.5
B_2O_3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	6.2	6.8	6.5	5.8	5.5	5.2	6.8	6.5	7.0
CaO	6.2	6.8	6.5	5.8	5.5	5.2	6.8	6.5	3.5
SrO	6.2	6.8	6.5	5.8	5.5	5.2	6.8	6.5	7.0
熱膨張係数	37	40	38	36	34	33	40	38	35
密度	2.61	2.66	2.63	2.59	2.57	2.54	2.64	2.63	2.59
歪点	740	730	740	740	750	750	710	730	750
T_2	1710	1670	1690	1730	1750	1770	1710	1710	1710
T_4	1330	1320	1330	1340	1350	1370	1330	1330	1330
失透温度	1310	1310	1310	1310	1310	1330	1210	1260	1310

【0038】

※ ※【表2】

7

8

モル%	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	70.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	69.0	66.0
Al ₂ O ₃	13.0	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5
MgO	0.0	3.0	9.0	9.3	4.8	9.3	7.8	4.8	6.7
CaO	8.5	7.8	4.8	0.0	9.0	9.3	7.8	4.8	6.7
SrO	8.5	7.8	4.8	9.3	4.8	0.0	3.0	9.0	6.7
熱膨張係数	40	40	34	35	37	33	35	39	40
密度	2.66	2.65	2.57	2.63	2.61	2.52	2.56	2.66	2.65
歪点	750	740	750	750	740	740	740	740	720
T ₂	1730	1730	1730	1730	1730	1730	1730	1730	1680
T ₄	1340	1340	1340	1340	1340	1340	1340	1340	1330
失透温度	1330	1330	1310	1310	1310	1330	1330	1310	1310

【0039】

*【表4】

【表3】

20

モル%	19	20	21	22	23	24
SiO ₂	69.0	69.0	69.0	69.0	58.5	70.2
Al ₂ O ₃	12.5	12.5	12.5	12.5	14.9	5.1
B ₂ O ₃	1.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	5.8	6.0	6.0	5.9	5.4	9.1
CaO	5.8	6.0	6.0	5.9	11.5	6.0
SrO	5.8	6.0	6.0	5.9	5.6	8.0
BaO	0.0	0.0	0.4	0.8	1.0	0.9
熱膨張係数	36	37	37	38	51	48
密度	2.59	2.60	2.62	2.63	2.84	2.72
歪点	730	740	740	730	728	693
T ₂	1680	1670	1710	1710	1450	1620
T ₄	1330	1320	1330	1330	1160	1300
失透温度	1300	1310	1310	1300	1240	1280

30

【0040】

* 40

重量%	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	62.3	60.4	61.3	63.3	64.2	65.2	63.0	62.6	61.6
Al ₂ O ₃	19.2	19.1	19.1	19.2	19.2	19.2	16.3	17.7	20.5
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	3.7	4.1	3.9	3.5	3.3	3.1	4.2	4.0	4.2
CaO	5.2	5.7	5.5	4.9	4.6	4.4	5.8	5.5	2.9
SrO	9.6	10.6	10.1	9.1	8.6	8.1	10.8	10.2	10.8

【0041】

* * 【表5】

重量%	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	61.1	61.2	63.4	61.4	62.7	65.7	64.0	60.9	59.4
Al ₂ O ₃	19.2	18.8	19.5	18.9	19.3	20.2	19.7	18.7	19.1
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.6
MgO	0.0	1.8	5.5	5.5	2.9	5.9	4.8	2.8	4.0
CaO	6.9	6.4	4.1	0.0	7.6	8.2	6.7	3.9	5.6
SrO	12.8	11.8	7.5	14.2	7.4	0.0	4.8	13.7	10.3

【0042】

【表6】

重量%	19	20	21	22	23	24
SiO ₂	62.3	62.3	62.0	61.7	50.3	65.5
Al ₂ O ₃	19.1	19.2	19.1	19.0	21.7	8.1
B ₂ O ₃	1.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	3.5	3.6	3.6	3.5	3.1	6.1
CaO	4.9	5.1	5.1	4.9	9.2	5.2
SrO	9.1	9.3	9.3	9.1	13.0	12.9
BaO	0.0	0.0	0.9	1.8	2.2	2.2

※【発明の効果】本発明の無アリカリガラスは、歪点が高く、フロート法による成形ができ、ディスプレイ用基板、フォトマスク用基板等の用途に好適である。

【0043】

※